

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12709

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/08	M E F			
2/06	M A V			
20/10	M M J			
20/34	M M Q	8619-4 J		
G 0 2 F 1/35	5 0 4			
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-149340

(22) 出願日 平成6年(1994)6月30日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 平尾 明

神奈川県川崎市高津区久本三丁目6番8号  
102

(72) 発明者 岡本 祐子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 荒牧 晋司

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 極性基を有するメタクリル酸エステルの重合方法

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも一つが極性基を有するメタクリル酸エステルであるメタクリル酸エステルモノマー一種類又は二種類以上を、アルキルリチウム、ベンゼン環の水素原子が低級アルキル基で置換されていてもよい1, 1-ジフェニルエチレン、及び塩化リチウムの存在下に重合させることを特徴とする極性基を有するメタクリル酸エステルの重合方法。

【効果】 極性基を有するメタクリル酸エステルのアニオン重合が可能であり、種々の機能を持ったユニットを導入したメタクリル酸ポリマーを精密重合することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つが極性基を有するメタクリル酸エステルであるメタクリル酸エステルモノマー種類又は二種類以上を、アルキルリチウム、ベンゼン環の水素原子が低級アルキル基で置換されていてもよい1, 1-ジフェニルエチレン、及び塩化リチウムの存在下に重合させることを特徴とする極性基を有するメタクリル酸エステルの重合方法。

【請求項2】 ニトロ基を分子内に有するメタクリル酸エステルであるメタクリル酸エステルモノマー種類又は二種類以上を、ブチルリチウム、ベンゼン環の水素原子が低級アルキル基で置換されていてもよい1, 1-ジフェニルエチレン、及び、塩化リチウムの存在下に重合させることを特徴とする、ニトロ基を含むメタクリル酸エステルの重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタクリル酸エステルの重合方法に関し、特に、種々の機能を有する高分子材料の精密重合に有効な重合方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アニオン重合は、メタクリル酸エステルやスチレン誘導体の重合法として広く知られている。特にそのリビング重合は、分子量を精密に制御し、しかも分子量分布が非常に狭い高分子を得るための精密重合法として利用できる。これまでスチレン誘導体とメタクリル酸やアクリル酸のエステルの誘導体をモノマーとしたアニオン重合が主に検討されてきた。開始剤として、非常に活性の高い求核試薬が必要であり、また連鎖反応に関わるアニオンの反応性も高いため、フェノールやエボキシ基などの反応性の高い基や、ニトロ基などの極性の高い基を有するモノマーでアニオン重合を行うことはこれまで不可能であった。そのため、反応性の高い基を保護基で保護しておき、アニオン重合する方法が検討され、ポリビニルフェノール、ポリビニルアニリン、ポリビニル安息香酸などが合成されている。

【0003】一方、ニトロアニリンやディスパーズレッド1やアミノニトロスチルベンに代表される極性の大きな分子は、それが巨視的に極性構造に配向した場合に、大きな2次の非線形光学効果が発現することが知られている。このような極性の大きなユニットをポリマーの側鎖に結合したものを、そのガラス転移温度付近まで加熱して電場を印加して極性の大きなユニットを配向させ、電場を印加したまま冷却して配向を固定する分極ポリマーと呼ばれる材料は、将来の応用が最も期待される材料である。

【0004】分極ポリマーは、分子配向が熱的に非平衡状態であるので、その配向は熱的に減少する。これは適当なポリマーの構造を選ぶことにより改良可能であり、高いガラス転移温度を有する構造のものや、架橋による

2

配向の固定などが検討されている。また、ポリマーを光学材料として利用するためには、光散乱の低減、機械的、化学的強度の向上、非線形光学効果を増大させるために特殊な色素の導入等が必要である。

【0005】ポリマーのこのような性質を検討するのに、ラジカル重合よりも精密な重合の制御の可能なアニオン重合が優れているのは明らかである。しかしそのためには、ニトロ基に代表される極性の大きな置換基を有するユニットを含むモノマーが重合出来ることが必要である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一般に極性の大きな置換基を有するメタクリル酸エステルのアニオン重合では、連鎖反応に必要なアニオン種がその極性の大きな基に捕獲され、重合反応が進行しないので、極性基を有するメタクリル酸エステルを重合させる方法が求められていた。

## 【0007】

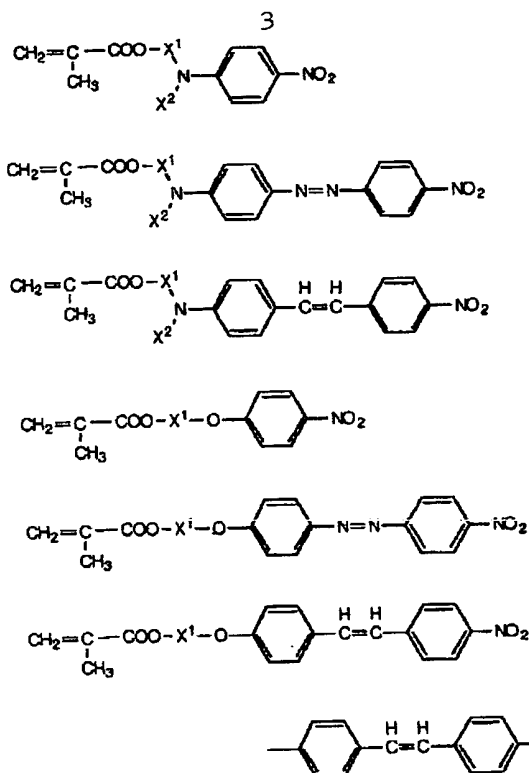
【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々の触媒を検討した結果、少なくとも一つが極性基を有するメタクリル酸エステルであるメタクリル酸エステルモノマー種類又は二種類以上を、アルキルリチウム、ベンゼン環の水素原子が低級アルキル基で置換されていてもよい1, 1-ジフェニルエチレン、及び、塩化リチウムの存在下に重合させることにより、アニオン重合が可能であることを見だし、本発明に至った。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明によりアニオン重合するモノマーの少なくとも一つは、極性基を含むメタクリル酸エステル分子である。極性基とは、 $\pi$ 電子共役系で電子供与性基と電子吸引性基が共役して結合しているものであり、双極子モーメントが4デバイ以上あるようなユニットを意味する。このようなユニットは2次の分子超分極率も大きく、非線形光学材料として有用ものである。このような極性の大きなユニットとしては、P. N. Prasad, D. J. Williams著、Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers (John Wiley & Sons, 1991)に記載されているものが挙げられる。

【0009】このような極性の大きなユニットを含むモノマーとしては、例えば、下記の構造のものが挙げられる。

## 【0010】

## 【化1】



等で置換して共役を伸ばしたものは、 $\beta$ の値はさらに大きくなる。その代表的なものとしては、p-ニトロアニリン、4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン、4-アミノ-4'-ニトロスチルベン、4-メトキシ-4'-ニトロアゾベンゼン、4-メトキシ-4'-ニトロスチルベンが挙げられる。

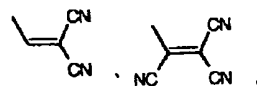
【0014】これらの極性基を有するメタクリルエステルモノマーは、極性基を持たない、他のメタクリル酸エステルモノマーと共重合させてもよい。共重合できるモノマーとしては、一般にアニオン重合可能なメタクリル酸エステルモノマーのものであれば何でもよく、例として、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジル、等が挙げられる。

【0015】極性基を有するモノマーと他のモノマーとの重合割合は、極性基を有するモノマーの割合として、通常、1~100モル%の範囲内から目的、反応性等に応じて適宜選択すればよい。極性基を有するモノマーの割合が高すぎると重合反応が困難となるので、1~70モル%の範囲が好ましい。アニオン重合の開始剤として用いるアルキルリチウムとしては、炭素数10以下の分岐してもよいアルカンの一つの水素をリチウム原子で置き換えたものを用いることができ、2級ブチルリチウム(s-ブチルリチウム)が最もよく利用される。また、それとともに用いるベンゼン環の水素原子が低級アルキル基で置換されていてもよい1,1-ジフェニルエチレン(以下「1,1-ジフェニルエチレン誘導体」と略

\*【0011】ここで、 $\text{X}^1$ は炭素数1~10の2価のアルキレン基、アルケニレン基等の2価の炭化水素基を表し、 $\text{X}^2$ はアルキル基、アルケニル基等の炭素数1~10の1価の炭化水素基を表す。さらに、上で挙げたユニットのニトロ基の代わりにシアノ基、

【0012】

【化2】

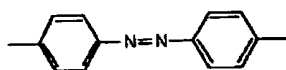


10

-COOR (Rは炭素数5以下のアルキル基を表す。)等の電子吸引性の大きい基を有するメタクリル酸エステル分子を用いることができる。また、スチルベンのC=C部分がC=C-C=Cで置換されたり、さらにスチルベンのC=C部分やアゾベンゼンのN-N部分を

【0013】

【化3】



※す)としては、1,1-ジフェニルエチレン、1,1-ジ(p-トリル)エチレン、1,1-ジ(o-トリル)エチレン、等を挙げることができる。

【0016】通常用いる1,1-ジフェニルエチレン誘導体とアルキルリチウムとのモル比は0.5/1から10/1、好ましくは1/1から5/1である。通常用いる塩化リチウムとアルキルリチウムとのモル比は0.5/1から20/1、好ましくは2/1から10/1である。用いる溶剤は、アニオン重合に使用される一般的なものをうけることができ、例えばテトラヒドロフラン、エーテル類(ジエチルエーテル等)、グライム類(ジメトキシエタン等)、炭化水素類、またはそれらの混合溶媒等が例として挙げられる。

【0017】モノマー濃度は $10^{-5}$ ~1モル/リットル、好ましくは $10^{-2}$ ~0.5モル/リットルがよい。モノマーに対するアルキルリチウムの比は目的とする分子量により決まる。例えば、モノマーの100量体を得るためには、1/100と設定する。アニオン重合のために通常必要な、試薬、溶媒の脱水、脱気操作後、ブレークシール法等により空気や水分を雰囲気下で、溶剤にモノマーを溶解し、本発明で見いだされた重合開始剤の存在下で重合を行う。リビング重合のためには低温で反応を行う必要があるが、そうでなければ室温でもよい。

【0018】

【実施例】以下、実施例を用いて具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

※50

## 実施例1

ディスパースレッド1 (N-エチル-N-ヒドロキシエチル-4-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン) 15g とメタクリル酸クロリド (東京化成製) 7g をトリエチルアミン13.6g の存在下、ジクロロメタン300ml 中で反応させた後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル/ジクロロメタン) で精製し、ディスパースレッド1のメタクリル酸エステル (以下DR1MAと略す) を得た。このDR1MAを、高真空下 ( $10^{-6}$  mmHg)  $P_2O_5$  の存在下、室温で48時間乾燥した。メタクリル酸メチル (MMA) は  $CaH_2$  を混合して24時間

攪拌し、高真空下で蒸留、ついで5mol%のトリオクチルアルミニウムを加え、再び高真空下で蒸留したものをを用いた。  
【0019】ブレイクシール法により、MMA 553mg (5.53ミリモル)、DR1MA 535mg (1.40ミリモル)、s-ブチルリチウム6mg (0.0936ミリモル)、1,1-ジフェニルエチレン38.2mg (0.212ミリモル)、塩化リチウム18.5mg (0.436ミリモル) をテトラヒドロフラン40ミリリットルに溶解して、 $-78^{\circ}C$  で3時間反応させた。反応溶液をヘキサンに注入し赤色の粉末1.11gを得た (収率100%)。ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) で分子量を測定すると11000 (ポリスチレン換算) であった。開始剤の濃度から計算される分子量は12000であり、期待される分子量のものが得られた。

【0020】得られたポリマーをシクロペンタノンに溶解し、これを表面にインジウムスズ酸化物 (ITO) の膜を設けたガラス基板上にスピンコートして130°Cで30分乾燥して1.5 $\mu$ mのフィルムを作製した。このうえに金を蒸着し、ITOと金の間に75Vの電圧を印加して60°Cに加熱し、ポーリング処理を行った。ポーリング処理したフィルムの電気光学効果を、C. C. TengらがAppl. Phys. Lett. 56, p1734 (1990) に発表した方法を用いて測定した。その結果、1.31 $\mu$ mでボッケルス係数が7.2pm/Vの値が得られた。

## 【0021】実施例2

実施例1で用いたMMAの代わりに、 $CaH_2$  を混合し

て24時間攪拌し高真空下で蒸留したメタクリル酸グリシジル (GMA) を用いて、同様の重合反応を行った。

即ち、ブレイクシール法により、GMA 564mg (3.97ミリモル)、DR1MA 458mg (1.20ミリモル)、s-ブチルリチウム8.1mg (0.127ミリモル)、1,1-ジフェニルエチレン35.8mg (0.199ミリモル)、塩化リチウム14.2mg (0.336ミリモル) をテトラヒドロフラン45ミリリットルに溶解して、 $-78^{\circ}C$  で3時間反応させた。反応溶液をヘキサンに注入し赤色の粉末1.01gを得た (収率100%)。GPCで分子量を測定すると、8300であった。開始剤の濃度から計算される分子量は9000であり、期待される分子量のものが得られた。

## 【0022】比較例1

実施例1で用いたs-ブチルリチウム/1,1-ジフェニルエチレン/塩化リチウムの開始剤の代わりに、フェニルマグネシウムクロリドを用いて同様の反応を試みたが、ポリマーは得られなかった。

## 【0023】比較例2

実施例1で用いたs-ブチルリチウム/1,1-ジフェニルエチレン/塩化リチウムの開始剤の代わりに、テトラエチルカリウムアルミニウムを用いて同様の反応を試みたが、ポリマーは得られなかった。

## 【0024】比較例3

実施例1で用いたs-ブチルリチウム/1,1-ジフェニルエチレン/塩化リチウムの開始剤の代わりに、カリウム-ナフタレン/1,1-ジフェニルエチレンを用いて同様の反応を試みたが、ポリマーは得られなかった。

## 【0025】比較例4

実施例1で用いたs-ブチルリチウム/1,1-ジフェニルエチレン/塩化リチウムの開始剤の代わりに、リチウムアルミニウムハイドライドを用いて同様の反応を試みたが、ポリマーは得られなかった。

## 【0026】

【発明の効果】本発明によれば、極性基を有するメタクリル酸エステルのアニオン重合が可能であり、種々の機能を持ったユニットを導入したメタクリル酸ポリマーを精密重合することができるため工業上非常に有用である。